ÜBER

MONOSULFOSÄUREN

VON

CHINONIMIDFARBSTOFFEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VON

ALEXANDER HERZBAUM

AUS TARNOW (GALIZIEN).

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1909.

ÜBER

MONOSULFOSÄUREN

VON

CHINONIMIDFARBSTOFFEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VON

ALEXANDER HERZBAUM

AUS TARNOW (GALIZIEN).

ACAD. LIBRARY BERN

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1909.

Genehmigt von der mathematisch - naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *R. Nietzki* und *H. Rupe*.

Basel, den 16. Juli 1909.

Prof. Aug. Hagenbach
Dekan.

MEINEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde vom September 1907 bis August 1908 im Laboratorium der städtischen Chemieschule zu Mülhausen i. E. ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Professor Dr. *F. Kehrmann*,

auf dessen Anregung diese Untersuchungen ausgeführt wurden, wie auch dem

Herrn Direktor Dr. *E. Noelting*

meinen innigsten Dank auszusprechen für das rege Interesse und Wohlwollen, das sie mir stets entgegenbrachten.

Theoretischer Teil.

A. Ueber Monosulfosäuren von Chinonimidfarbstoffen.

Bisher vielfach gemachte Erfahrungen, bei Versuchen unlösliche oder schwer lösliche Farbstoffe, namentlich solche von basischem Charakter, durch Sulfonieren in lösliche und daher zum Färben besser geeignete überzuführen, haben die Tatsache ergeben, dass häufig die Einführung *einer* Sulfogruppe dazu nicht ausreichend ist, sondern dass zwei oder bisweilen noch mehr Sulfogruppen eingeführt werden müssen, damit die erhaltenen Produkte die Eigenschaft von sauer ziehenden Wollfarbstoffen erhalten, und damit die genügende Wasserlöslichkeit erzielt wird.

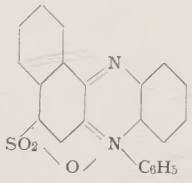
Eine Erklärung dieses Verhaltens der basischen Farbstoffe beim Sulfieren scheint bisher nicht gegeben worden zu sein.

A priori kann man sich nun recht wohl vorstellen, dass die Ursache dieses eigentümlichen Verhaltens besonders der basischen Farbstoffe eben die Gegenwart der stark basischen Atomgruppierung sei. *Eine* Sulfogruppe würde eben nur ausreichen, um die basische Gruppe zu neutralisieren, so dass die Monosulfosäuren den Charakter von neutralen innern Salzen zeigen müssten und erst durch weitere Sulfierungen der saure Charakter hervorgerufen wird.

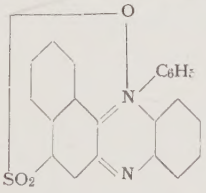
Um diese Hypothese experimentell zu prüfen, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Kehrmann eine Anzahl stark basischer Farbstoffe der Safranin- und Azoxoniumreihe auf ihr Verhalten bei der Sulfierung genauer untersucht. Ehe ich indessen auf die erhaltenen Resultate weiter eingehe, sollen hier einige bereits in der Literatur vorhandene Beobachtungen zusammengestellt werden, welche geeignet sind, etwas Licht auf die Sache zu werfen.

Kehrmann und Locher haben gefunden,[1]) dass sich β Naphtochinonsulfosäure mit Phenylortophenylendiamin zu zwei isomeren

1)



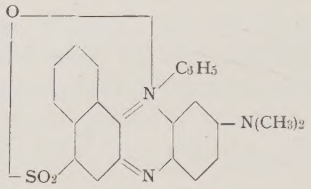
2)



[1]) Ber. XXIX S. 2072.

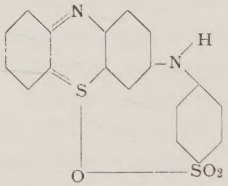
Azoniummonosulfosäuren kondensiert, welche sich in der Tat nicht wie freie Sulfosäuren, sondern wie innere Salze, vergleichbar den Sulfonbetainen, in Zusammensetzung und Eigenschaften verhalten.

Kehrmann und Locher[1]) haben ferner eine Azoniummonosulfosäure dargestellt, welche ausser der basischen Azoniumgruppe noch eine basische Dimethylaminogruppe im Molekül enthält. Diese Verbindung ist in Wasser ganz unlöslich und zeigt absolut keine sauren Eigenschaften. Ob sie dagegen noch basische Eigenschaften besitzt, ist möglich, indessen noch nicht geprüft worden.



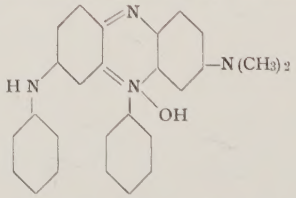
Endlich sind von Kehrmann und Müller[2]) einige innere Salze von Azoniummonosulfosäuren resp. Rosindulinmonosulfosäuren beschrieben worden, welche anscheinend keine sauern Eigenschaften besitzen.

In der Reihe der Thiazionfarbstoffe ist eine Monosulfosäure von bekannter Stellung der Sulfogruppe durch Einwirkung von Sulfanilsäure auf Phenazthioniumsalze erhalten worden[3]),



welche zwar die Zusammensetzung eines betainartigen Salzes zeigt, keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, vielmehr in verdünnter Natronlauge unter Salzbildung löslich ist.

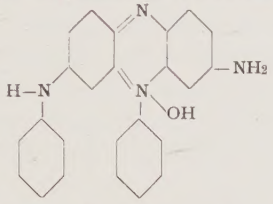
Der Ausgangspunkt meiner eigenen Versuche in der angedeuteten Richtung ist eine Verbindung gewesen, welche durch vorsichtiges Sulfieren des Indazins



[1]) Ber. XXXI S. 2428. [2]) Ber. XXXIV S. 1095. [3]) Liebig's Annalen 322, S. 42—43.

von Casella & Co., das ist des Dimethylphenylphenosafranins erhalten worden war. Die Verbindung zeigte die Eigenschaft in äusserst verdünnter, heisser Natronlauge etwas löslich zu sein und beim Erkalten unverändert auszukrystallisieren, was darauf hindeutete, dass in derselben die Bindung zwischen der Sulfogruppe und einer basischen Gruppe als ausserordentlich fest anzusehen ist.

Ob hier eine Monosulfosäure vorlag, war zwar wahrscheinlich, aber noch nicht analytisch festgestellt, und ich habe daher zunächst die Verbindung rein dargestellt und die Analyse ausgeführt, welche das Vorliegen einer Monosulfosäure bewiesen hat. Da die Verbindung ferner sich andererseits als ausgeprägt basischer Farbstoff erwies, der intensive Färbungen auf tannierter Baumwolle erzeugt, so habe ich zum Vergleich das einfacher zusammengesetzte methylfreie niedere Homologe sogenannte Pseudomauvein gleich Monophenyl-Phenosafranin

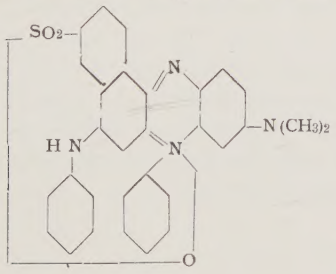


in die Monosulfosäure übergeführt.

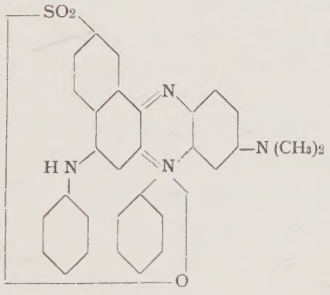
Diese zeigte ganz ähnliche Eigenschaften, wie ihr Dimethylderivat, also Unfähigkeit in sehr verdünnter wässeriger Lösung Alkalisalze zu bilden. Die Verwandtschaft zu tannierter Baumwolle scheint etwas schwächer zu sein, wie beim Dimethylhomologen.

In einer Reihe von Patenten der Firma »Friedrich Bayer & Co.« sind sulfierte Naphtosafraninderivate beschrieben, welche durch Kondensation von Sulfosäuren des 2 . 4 . Dianilidonaphtalins mit Nitrosobasen erhalten werden. Um die Eigenschaften dieser Verbindung, besonders ihr Verhalten gegen Alkalien und Tannin kennen zu lernen, habe ich einige davon rein dargestellt und untersucht, so z. B. die beiden folgenden Verbindungen:

1)



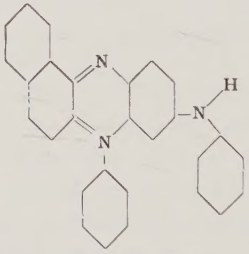
2)



In Wasser waren diese Monosulfosäuren von Phenylnaphtosafraninen fast unlöslich, gaben indessen mit verdünnter Natronlauge, nicht aber mit Carbonaten rotbraun gefärbte, durch viel Wasser hydrolysierbare Salze. Auf der anderen Seite zeigten sich hier die basischen Eigenschaften viel weniger wie bei den reinen Benzolderivaten. Die Analyse der bei 160—170° getrockneten Körper deutete auf innere Salzbildung hin.

Sodann habe ich die in dem Patent der »Badischen Anilin- und Sodafabrik« von Römig und Schraube[1]) beschriebene Phenylrosindulinmonosulfosäure, welche durch Sulfieren von Phenylrosindulin erhalten worden ist, analysiert und die Stellung der Sulfogruppe festgestellt. Dass dieser Körper ein Na-salz gibt, ist bereits von seinen Entdeckern beobachtet, und sogar zur Reindarstellung der freien Sulfosäure benützt worden. Wie ich fand, kann man auch mit Ammoniak ein Ammoniumsalz erhalten, nicht aber mit Natriumcarbonat und Ammoniumcarbonat. Die Analyse der bei 150° getrockneten Substanz stimmte auf ein Molekül Krystallwasser. Auf tannierte Baumwolle schien die Substanz nicht zu ziehen.

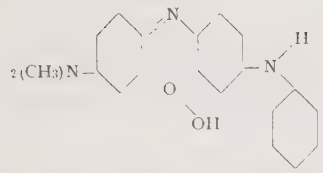
Zum Vergleich habe ich die isomere Monosulfosäure des Phenylisorosindulins, welches



aus Nitrosodiphenylamin- und Phenyl-β-naphtylamin erhalten wird, dargestellt und untersucht. Auch diese Substanz ging nur spurenweise auf tannierte Baumwolle, zeigte sich in verdünnter Lauge löslich, unlöslich in Ammoniak und Carbonaten. Der Zusammensetzung nach liegt auch hier nach dem Trocknen bei 180° ein Hydrat mit einem Molekül Wasser vor.

Durch Kondensation von Nitrosodiphenylamin mit Dimethylmetamidophenol wurde von Kehrmann ein bisher nicht beschriebener Azoxonium-Farbstoff der Capriblaureihe erhalten, welche als Analogon des Indazins aufzufassen ist und die folgende Konstitutionsform besitzt.

[1]) Friedländer 2 S. 204.



Durch geeignete Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure konnte ich diesen Farbstoff ebenfalls in eine Monosulfosäure überführen, welche bei 180° getrocknet, noch ein Molekül Krystallwasser enthielt, in Wasser fast unlöslich, mit Aetznatron und Ammoniak, dagegen nicht mit Carbonaten Salze bildete. Auf tannierter Baumwolle zieht der Farbstoff ziemlich stark mit blaugrüner Nuance.

In all denjenigen vorstehend beschriebenen Sulfosäuren, welche durch Sulfierung erhalten worden waren, war die Stellung der eingetretenen Sulfogruppe unbekannt. Ich habe Versuche zur Ortsbestimmung derselben gemacht und es ist mir gelungen, durch Erhitzen unter Druck mit 10%iger Salzsäure aus denselben Sulfanilsäure abzuspalten, nachgewiesen durch Ueberführung in Tribromanilin, Bromanil und Bromanilanilid. Demnach tritt allgemein beim Sulfieren mit englischer Schwefelsäure von phenylierten Safraninen oder Rosindulinen die Sulfogruppe zunächst in den Anilinrest in para-Stellung zum Stickstoff. Ob hierbei auch die isomeren orto- und meta-Sulfosäuren gebildet werden, ist ja möglich, indessen noch nicht bewiesen. Jedenfalls tritt deren Menge im Vergleich zum Hauptprodukt sehr stark zurück.

Als einmal die Temperatur bei der Sulfierung des Oxazinfarbstoffes zufällig weit über 130° stieg, erwies sich das Reaktionsprodukt als nur zum geringsten Teile aus der Monosulfosäure bestehend. Sowohl aus den Mutterlaugen, wie auch aus den erhaltenen krystallisierten Sulfosäuren konnte durch Extraktion mit Chloroform in nicht unbeträchtlicher Menge eine schön rot fluoreszierende, in Wasser nahezu unlösliche Substanz von schwach basischem Charakter isoliert werden, deren Zusammensetzung und Eigenschaften das Vorliegen von Dimethylaminophenonaphtoxazon andeutet. Die Bildung dieser Substanz aus vorher jedenfalls entstanden gewesener Sulfosäure beweist, dass die Sulfogruppe in den abgespaltenen Anilinrest getreten ist.

Ausser den vorstehend beschriebenen Versuchen, welche im nachfolgenden experimentellen Teil beschrieben sind, habe ich einige synthetische Versuche in der Acridinreihe ausgeführt, welche ich hier kurz anhangsweise mitteilen will, da dieselben nicht zu den gewünschten Resultaten geführt haben, indessen einige unerwartete Ergebnisse gezeitigt haben. Die Arbeit von Bernthsen und Wilhelm Hess[1]) über die Darstellung eines Aminophenylacridins aus p. Amidodiphenylamin und Benzoesäure war von Kehrmann und Stepanoff (welche Arbeit demnächst in den Berichten erscheinen wird) wieder aufgenommen worden und hatte, besonders in theoretischer Beziehung, interessante Resultate ergeben.

Es lag daher nahe, den Versuch zu machen, das p. Amidodiphenylamin durch Phenyl-p. naphtylendiamin zu ersetzen und womöglich die von Kehrmann und Stepanoff gemachten Erfahrungen auf die Naphtalinreihe zu übertragen.

Leider stiess schon die Darstellung des Ausgangsmaterials, nämlich des Diamins auf unerwartete experimentelle Schwierigkeiten. Ich versuchte dasselbe zunächst aus dem, nach dem Verfahren von Fischer und Hepp ziemlich gut erhältlichen Nitrosophenyl-α-naphtylamin durch Reduktion mit Schwefelnatrium zu erhalten und verfuhr dabei erst so, dass ich zwecks Darstellung der freien Nitrosobase das salzsaure Salz durch Erwärmen mit Alkohol in Lösung brachte. Merkwürdigerweise ergab nun eine Probe dieser Lösung beim Neutralisieren mit Ammoniak keinen Niederschlag der Nitrosobase mehr, dagegen schieden sich aus der alkoholischen Lösung lange fast farblose Nadeln in beträchtlicher Menge aus, deren Untersuchung ergab, dass nichts anderes als p.Nitroso-α-naphtol vorlag. Auch die folgenden Analysenresultate bestätigten das Vorliegen des erwähnten Körpers. Der Körper, der einen scharfen Schmelzpunkt von 193 bis 194° zeigte, ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,1727 gr Substanz lieferten 0,4368 gr CO_2 und 0,06525 gr H_2O.

C = 68,98 %	gefunden	H = 4,55 %	gefunden
C = 69,30 %	theoretisch	H = 4,23 %	theoretisch
0,32 %	Unterschied	0,32 %	

In Übereinstimmung damit enthielt die von den Krystallen abfiltrierte Mutterlauge beträchtliche Mengen Anilin. Es hatte sich demnach das salzsaure Nitrosophenyl-α-naphtylamin durch kurzes Erwärmen seiner alkoholischen Lösung glatt in p.Nitrosonaphtol und

[1]) Ber. XVIII. Jahrgang 1885. S. 689.

Anilin gespalten. Aus diesem Grunde erhält man nur dann einigermassen beträchtliche Ausbeuten an Phenyl-α-naphtylendiamin, wenn man bei der Reduktion so verfährt, dass die Reaktionsflüssigkeit niemals sauer reagiert, also die salzsaure Lösung der Nitrosobase in überschüssiges alkoholisches Schwefelnatrium einträgt.

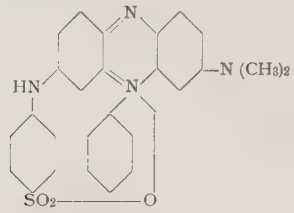
Trotzdem war die Ausbeute an dem gewünschten Diamin immer unbefriedigend, und das Produkt sehr schwer rein zu erhalten. Da auch schon die Darstellung der Nitrosobase nach Fischer und Hepp wegen der Verwendung von absolutem Äther und alkoholischer Salzsäure eine unangenehme Operation ist, so habe ich nach einer andern Methode zu deren Darstellung gesucht und das leicht zugängliche Benzolazophenyl-α-naphtylamin der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Auch hier war das Resultat ein nicht befriedigendes, indem bei weitem nicht die theoretische Menge erhalten wurde.

Endlich gab die Schmelze von Benzoylphenyl-α-naphtylendiamin (erhalten nach der Methode von Schotten und Baumann durch Benzoylieren bei Gegenwart von Natronlauge) mit Benzoesäure und Chlorzink ein Gemisch verschiedener Acridinderivate, deren Trennung mir trotz wiederholter Versuche nicht gelungen ist. Es kann dies übrigens nicht besonders auffallen, da bereits Kehrmann und Stepanoff bei der Trennung der weit leichter löslichen aus Benzoyl-p.amidodiphenylamin und Benzoesäure erhaltenen vier verschiedenen Acridinderivate auf grosse experimentelle Schwierigkeiten gestossen waren. (Vergleiche die demnächst erscheinende Publikation in den Berichten.)

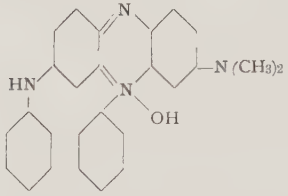
Experimenteller Teil.

Über Monosulfosäuren von Chinonimidfarbstoffen.

A. Monosulfosäure des Indazins.



Indazin von Casella & Co.



wurde zwecks Reinigung in der ausreichenden Menge siedenden Alkohols gelöst, die heisse, klarfiltrierte Lösung mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Nach längerem Stehen schied sich die Base in Form von bräunlich-roten metallglänzenden Krystallen ab, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet wurden.

Sulfierung.

Ein Teil des Indazins wurde in zehn Teilen englischer Schwefelsäure aufgelöst und unter Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis beim Verdünnen einer Probe mit Wasser kein wasserlöslicher Farbstoff mehr vorhanden war. Hierauf wurde der Kolbeninhalt unter starkem Umrühren in kaltes Wasser gegossen, wobei sich die Monosulfosäure in kleinkrystallinem Zustande ausschied. Dieselbe wurde abfiltriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen und getrocknet. Zum Reinigen wurde die Monosulfosäure nacheinander zuerst aus einem Gemisch von einem Teil Alkohol und zwei Teilen Wasser, das anderemal aus zwei Teilen Alkohol und einem Teil Wasser umkrystallisiert. Die Indazin-

monosulfosäure krystallisiert ziemlich gut aus in Form von metallbraunen glänzenden Blättchen. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte mit grüner Farbe auf, beim Verdünnen mit Eis wird die Lösung schön kornblumenblau (in der Nuance an Methylenblau erinnernd). Erst bei ganz starker Verdünnung tritt ein Farbenumschlag in violett ein, was durch die Hydrolyse des ziemlich beständigen Sulfates zu erklären ist.

Es gelang mir nicht, das Natriumsalz dieser Sulfosäure darzustellen. Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt:

In zwei 1 l-Kolben wurden je 0,01 gr der Sulfosäure in je 700 ccm Wasser durch längeres Kochen aufgelöst. Die Lösungen färbten sich violett. In eine dieser Lösungen wurde heiss 0,5 gr Na OH eingeführt, ohne dass dabei eine Farbenänderung beobachtet werden konnte. Nach dem Erkalten wurden die aus beiden Lösungen ausgeschiedenen Krystalle unter dem Mikroskop verglichen und zeigten sich in ihrer Form als vollkommen identisch. In alkoholischem Kali löst sich der Körper direkt auf; beim starken Verdünnen mit Wasser tritt wieder die Blaufärbung ein, unter Regenerierung der freien Sulfosäure. Ähnlich verhalten sich gegen *alkoholisches* Kali sämtliche von mir untersuchten Monosulfosäuren, was offenbar von einer Salzbildung durch die alkoholische Kalilauge herrührt. Die Ursache hiervon dürfte dieselbe sein, wie die Salzbildung unter Farbenumschlag derjenigen nitrierten Diphenylamine in gleichem Fall, welche in wässerigem Alkali völlig unlöslich sind. Die Salzbildung beruht hier offenbar auf dem Ersatz des H am Diphenylaminstickstoff.

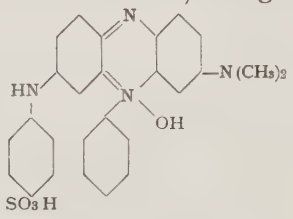
Der Körper zeigt also trotz der Gegenwart der Sulfogruppe ausgesprochen basische Eigenschaften. Ein weiterer Beweis hierfür ist, dass er gar nicht unbeträchtlich in schwach essigsaurem Bade auf tannierte Baumwolle zieht.

Ich nahm also an, auf die von Kehrmann und Locher gefundenen Tatsachen mich stützend, dass die Sulfogruppe mit der stark basischen Azoniumgruppe unter Wasseraustritt, ein inneres Salz bildet, wodurch die sauren Eigenschaften des Sulforestes verschwunden, und nur noch die basischen Eigenschaften der Dimethylamidogruppe geblieben sind. Die Analysen bestätigten vollständig diese Annahme.

Der Körper verliert sein Wasser vollständig bei längerem Erhitzen auf 150°.

So getrocknet wurde der Körper der Analyse unterworfen; die Verbrennungen ergaben:

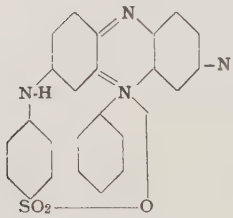
0,1679 gr Substanz lieferten 0,4125 gr CO_2 = 66,90% C
0,08925 gr H_2O = 5,30% H
0,808 gr » » 0,442 gr CO_2 = 66,68% C
0,1771 gr » » 0,4270 gr CO_2 = 65,96% C
0,0855 gr H_2O = 5,31% H
0,25435 gr » » bei 737 mm Druck und 18° Cels. 24,5 ccm N = 12,06% N
0,2420 gr Substanz ergaben bei der Schwefelbestimmung nach Carius: 0,1208 gr $BaSO_4$ = 6,85% S



Hydratform

Theoretisch:

C = 63,93%, H = 4,98%, N = 11,26%, S = 6,55%



Anhydridform

Im Durchschnitt:

C	theoretisch	= 66,38%	gefunden	= 66,53% C
H	»	= 4,68%	»	= 5,30% H
N	»	= 11,91%	»	= 12,06% N
S	»	= 6,80%	»	= 6,85% S

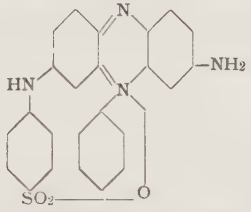
Die Analysenresultate stimmen also auf die Anhydridformel. Die zufällig hoch ausgefallenen Resultate für Wasserstoff sind dem Umstande zuzuschreiben, dass die Verbrennungen im Bleichromatrohr ausgeführt wurden.

Die Stellung der Sulfogruppe im Anilinrest in *para*-Stellung zum N ist folgendermassen nachgewiesen worden:

0,1 gr der Substanz wurde mit 10 ccm 10%iger Salzsäure unter Druck im Bombenrohr auf 160° während drei Stunden erhitzt. Hierauf wurde der Rohrinhalt bis zur Trockene eingedampft, um die überschüssige Salzsäure zu vertreiben. Der Rückstand wurde

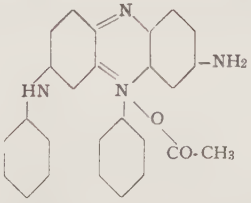
mit wenig Wasser und zwei Tropfen konzentrierter Natriumcarbonatlösung aufgenommen, filtriert, konzentriert, und durch Extraktion mit Äther ein rotes, in Wasser wenig lösliches Produkt entfernt. Die wässerige Lösung wurde mit Bromwasser versetzt, wobei sofort ein gelber Niederschlag von *Tribromanilin* ausfiel. (Charakteristische Unterscheidungsreaktion zwischen der Sulfanil- und der Metanilsäure.) Durch längeres Stehen mit überschüssigem Bromwasser verwandelt sich dieser grösstenteils in Bromanil, dessen Gegenwart durch Aufnehmen in Alkohol, versetzen mit Anilin und Kochen, wobei Überführung in Bromanilanilid stattfindet, nachgewiesen wurde. Das Bromanilanilid krystallisierte beim Erkalten und Stehen der dunkelbraunen alkoholischen Lösung in Form bläulich-metallglänzender krystallinischer Körnchen, in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich.

B. Monosulfosäure des Pseudomauveins.



Ganz analog dem Dimethylamidoderivat verhält sich ein von den Farbwerken Casella & Co. herrührendes Präparat von Pseudomauveinacetat, welches mir von Prof. Kehrmann zur Verfügung gestellt wurde.

Die *Sulfierung* wurde folgendermassen ausgeführt: 2 gr Pseudomauveinacetat



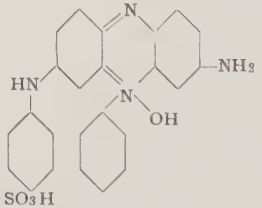
wurden mit 20 gr konzentrierter ch. r. Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbade stehen gelassen bis keine Farbenänderung mehr beobachtet werden konnte, was etwas länger als eine Stunde dauerte. Hierauf wurde das Sulfierungsgemisch unter Kühlung vorsichtig mit Wasser versetzt, bis sich eine krystalline Ausscheidung zeigte. In diesem Moment wurde die Verdünnung unterbrochen und die Monosulfosäure auskrystallisieren gelassen. Nach vollständigem Erkalten

wurde der Niederschlag abfiltriert und so lange mit Wasser gewaschen bis dasselbe farblos ablief; der in Wasser blau lösliche Anteil ist wahrscheinlich die teilweise gebildete Disulfosäure. Der Rückstand ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich; in Alkohol beinahe unlöslich. Als entsprechendstes Lösungsmittel erwies sich 80%ige Essigsäure. Die essigsaure heiss gesättigte Lösung musste trotzdem zum Auskrystallisieren auf $^1/_3$ des Volumens eingeengt werden. Zur Reindarstellung des Körpers musste diese Krystallisation dreimal vorgenommen werden. Der vollständig reine Körper ist kleinkrystallinisch, rotbraun und metallglänzend. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe auf, beim Verdünnen mit Eis geht die Farbe in violett über. In Alkohol ist er beinahe unlöslich, wohl aber in alkoholischer Kalilauge mit blauer Farbe. Auch in diesem Falle tritt wahrscheinlich Ersatz des H-am Diphenylaminstickstoff ein; bei starkem Verdünnen der Lösung schlägt, infolge von Hydrolyse, die Farbe wieder nach violett um. Auch bei diesem Körper konnte kein Alkalisalz dargestellt werden; in wässeriger Lösung wirkte Natronlauge auf die Sulfogruppe gar nicht ein. Mit Na_2CO_2, $(NH_4)_2CO_3$ und NH_4OH tritt auch keine Salzbildung ein. Da der Farbstoff auch auf tannierte Baumwolle zieht (weniger als der vorher beschriebene) wurde angenommen, dass hier wieder keine freie Sulfosäure, vielmehr das basisch reagierende Sulfanhydrid vorliegt, was auch durch Analysen bestätigt worden ist.

Um richtige Analysenresultate zu bekommen, musste die Substanz bis auf 165° getrocknet werden, was sie auch ohne irgend welche Veränderung aushält.

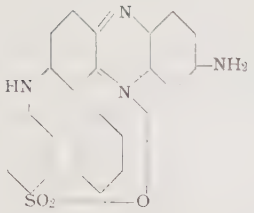
0,155 gr Substanz lieferten 0,36275 gr CO_2 = 65,32% C
0,06475 gr H_2O = 4,59% H
0,211 gr » » 0,4932 gr CO_2 = 64,67% C
0,0865 gr H_2O = 4,53% H
0,1719 gr » ergaben bei 18° C. und 746,5 mm Druck
18,25 ccm N = 12,08% N
0,1754 gr » » 0,08968 gr $BaSO_4$ = 7,46% S

Hydrat:



C = 62,61%, H = 4,35%, N = 12,17%, S = 6,96%

Anhydrid:



Theoretisch: C = 65,16%, H = 4,07%, S = 7,24%, N = 12,37%
Gefunden: C = 64,99%, H = 4,56%, S = 7,46%, N = 12,08%
im Durchschnitt

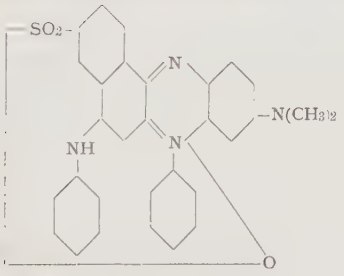
+ 0,17%, + 0,49%, + 0,22%, — 0,29%
Unterschied.

Die Stellung der Sulfogruppe wurde auch hier durch Abspaltung der Sulfanilsäure durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck nachgewiesen.

0,15 gr des reinen Sulfanhydrids wurden mit 15 ccm 10%iger Salzsäure unter Druck auf 200° während zwei Stunden erhitzt. Der Rohrinhalt wurde eingedampft, der Rückstand mit sehr wenig verdünnter Natriumcarbonatlösung aufgenommen; die Lösung färbte sich rot an, die Spaltung ging also bis zum Safraninon oder sogar zum Safranol. Das Natriumcarbonat wurde vorsichtig mit Essigsäure abneutralisiert, wobei der rote Farbstoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und das Filtrat mit Bromwasser versetzt, wobei sich sofort ein dicker Niederschlag von Tribromanilin ausschied.

C. Monosulfosäuren von Dimethyl-phenyl-naphtopheno-safraninen.

1. Dimethyl-phenyl-naphto-pheno-safranin 7 monosulfosäure.



Nach dem Patente von Bayer & Co.[1]) wurde der Farbstoff folgendermassen dargestellt:

[1]) D. R. P. Nr. 78497 Farbenfabriken Friedrich Bayer & Co., Friedländer IV 426.

5 gr Diphenyl-β-naphtylen 1 3. diamino 7 monosulfosäure wurden in Alkohol gelöst und mit 3,6 gr Nitrosodimethylanilin versetzt.

Die Reaktion verläuft, wenn man genau wie im Patent angegeben ist, arbeitet, in anderer Richtung unter Bildung eines roten, nicht näher untersuchten Produktes. Erst durch Zusatz von etwas Natriumacetat wird die Kondensation eingeleitet.

Nachdem man einige Zeit die alkoholische Lösung erwärmt hat, fällt das krystallinische Produkt als metallbraune Kryställchen aus.

Diese wurden abgesaugt und aus viel 80%iger Essigsäure umkrystallisiert. Die essigsaure Lösung ist blauviolett. In Alkohol ist der Körper nur sehr schwer löslich.

Da in der einzigen Publikation über diesen Körper in der Patentanmeldung von Bayer & Co. nichts über die Konstitution des Farbstoffes erwähnt ist, als dass es eine unlösliche Monosulfosäure ist, untersuchte ich seine Eigenschaften und fand, dass auch dieser in freiem Zustande ein inneres Anhydrid ist, mit eher basischen als sauern Eigenschaften. Er zieht zwar schwach, jedoch merklich auf tannierte Baumwolle.

Es zeigte sich, dass in diesem Falle die Bindung zwischen der Sulfo- und der Azoniumgruppe eine weniger feste ist, als in den beiden vorher beschriebenen Körpern, denn, wenn man den Körper in viel heissem Wasser löst und die Lösung mit KOH versetzt, so tritt Farbenänderung unter Salzbildung ein. Ja sogar mit Na_2CO_3 bildet sich beim Erwärmen das rotbraune Na-Salz. Mit Ammoniak konnte beim Erwärmen nur sehr schwache Salzbildung beobachtet werden. Mit Ammoniumcarbonat trat keine Salzbildung ein.

Über die Darstellung des K-Salzes wird später berichtet.

Der freie Farbstoff aber ist, wie schon erwähnt, ein inneres Anhydrid. Die Analysenresultate stimmen mit dieser Formel überein.

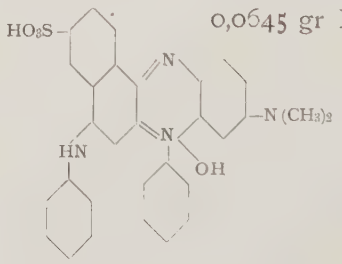
Zur Verbrennung wurde der Körper bei 160° getrocknet.

0,129 gr Substanz gaben 0,3290 gr CO_2 = 69,55% C
» 0,0595 gr H_2O = 5,14% H

0,13525 gr Substanz gaben beim Verschmelzen mit KNO_3 und Na_2CO_3 und Fällen mit $BaCl_2$

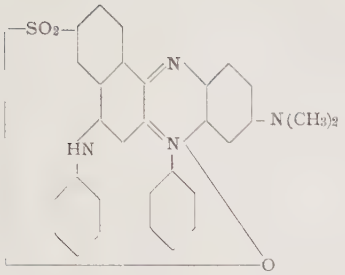
0,0645 gr $BaSO_4$ = 6,55% S

Das Hydrat:



C = 66,92%
H = 4,83%

Anhydrid:



C theoretisch:	= 69,21 %	H theoretisch:	= 4,62 %
C gefunden:	= 69,55 %	H gefunden:	= 5,14 %
Unterschied:	+ 0,34 %	Unterschied:	+ 0,52 %
	S theoretisch:	= 6,15 %	
	S gefunden:	= 6,55 %	
	Unterschied:	+ 0,40 %	

Darstellung des K-Salzes.

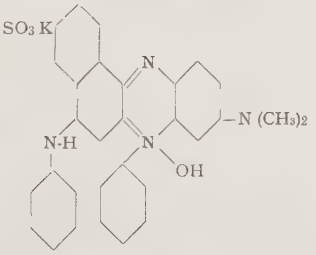
1 gr des Anhydrids wurde in viel heissem Wasser suspendiert, in die heisse Lösung sind 1,5 gr KOH in 200 ccm Wasser gebracht worden; so wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade stehen gelassen. Der krystalline Körper veränderte sich und verwandelte sich allmählich in einen rotbraunen, flockigen Niederschlag. Das farblose Filtrat wurde schnell abgesaugt und der Niederschlag nur mit wenig ausgekochtem Wasser gewaschen. Das K Salz löst sich in Alkohol rot-violett auf, während das Anhydrid sich darin blau-violett auflöst.

Es ist sehr unbeständig, denn schon CO_2 verwandelt das braune Salz in das blaue Anhydrid.

Deswegen wurde das Salz für die nachfolgende Analyse nicht weiter gereinigt, sondern nur auf dem Tonteller getrocknet.

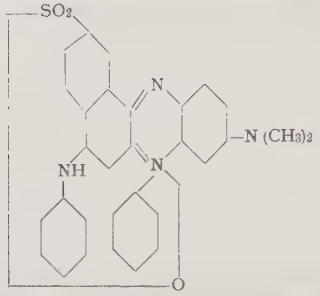
Die Kaliumbestimmung ergab Resultate, die auf das Vorliegen des Kaliumsalzes deuten:

0,1875 gr Substanz gaben beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und nachherigem Glühen 0,0590 gr K_2SO_4 = 13,29 % K



theoretisch: K = 12,73 %, gefunden: 13,19 %, Unterschied: + 0,56 %.

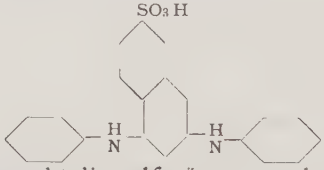
2. Dimethyl-phenyl-naphto-pheno-safranin 8 monosulfosäure.



Der mit dem vorher beschriebenen isomere Körper mit der Stellung der Sulfogruppe in 8 anstatt 7 wurde folgendermassen dargestellt:

10 gr α-Naphtylamin 3. 6 disulfosäure wurden mit 10 gr salzsaurem Anilin unter 30 gr Anilinbase auf dem Ölbade langsam bis zum gelinden Sieden des Anilins erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluss zwei bis drei Stunden stehen gelassen.

Nachdem der Kolbeninhalt vollständig gelb geworden war, wurde er in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei sich das Kondensationsprodukt als gelbes Pulver abschied;



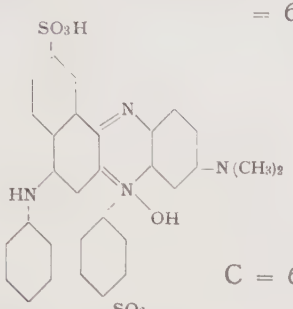
5 gr dieser Dianilidonaphtalin-sulfosäure wurden in Alkohol gelöst und mit 3,6 gr Nitrosodimethylanilin und etwas Natriumacetat versetzt. Im ersten Moment wird das Reaktionsgemisch blau, schlägt aber bald in hellbraun um. Nach ganz kurzer Zeit scheiden sich aus der Flüssigkeit dunkle metallbraune Krystalle ab. Ein gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt die Reaktion. Der Krystallbräu wurde abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Zur Umkrystallisierung ist 80%ige Essigsäure genommen worden.

Der Körper, der in Wasser nahezu unlöslich ist, gibt zwar Alkalisalze, jedoch kein Ammoniumsalz. Im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Isomeren zieht er anscheinend gar nicht auf tannierte Baumwolle, obgleich die Analyse ebenfalls das Vorliegen eines innern Salzes ergab.

0,1065 gr der bei 160° getrockneten Substanz gaben: 0,271 gr CO_2 und 0,0470 gr H_2O = 69,39% C, 4,94% H

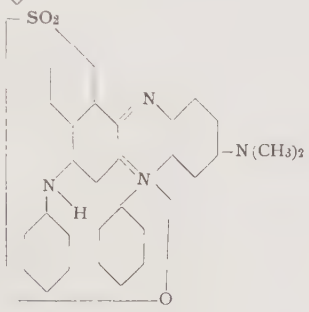
0,1610 gr Substanz gaben: 0,4065 gr CO_2 und 0,0735 gr H_2O
= 68,86% C, 5,03% H
0,2709 gr Substanz gaben: 0,1252 gr $BaSO_4$
= 6,34% S

Hydratform:



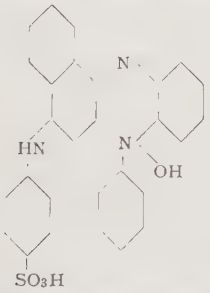
C = 66,92%, H = 4,83%

Hingegen die *Anhydridform*



theoretisch:	C = 69,21%,	H = 4,62%,	S = 6,15%
gefunden im Durchschnitt:	C = 69,14%,	H = 4,93%,	S = 6,34%
Unterschied:	− 0,07%,	+ 0,31%,	+ 0,19%

D. Monosulfosäure des Phenylrosindulins.



Das Azokarmin ist nach den Angaben der Patentanmeldung der B. A. S. F.[1]) folgendermassen dargestellt worden:

10gr salzsaures Benzolazo-α-naphtylamin, 10 gr salzsaures Anilin und 35 gr Anilinbase wurden im Ölbade innerhalb einer Stunde bei

[1]) Friedländer 2 S. 204.

allmählich steigender Temperatur auf 100—130° erhitzt. Durch weiteres Erhitzen auf 130° lässt sich die Farbstoffbildung zu Ende führen.

Die erkaltete Schmelze wurde mit HCl ausgekocht. Nach vollständigem Erkalten wurde der Farbstoff abfiltriert und durch Waschen mit Wasser von überschüssigem Anilin befreit.

Der auf diese Weise erhaltene ziemlich reine Farbstoff wurde bei 100° getrocknet und der Sulfierung unterworfen.

Darstellung der Monosulfosäure:

»10 gr des Salzes wurden mit 50 gr 60%iger H_2SO_4 auf 93 bis 100° unter Umrühren erhitzt, bis eine mit Wasser gefällte, gewaschene Probe sich vollständig in kalter verdünnter Natronlauge löste. Hierauf wurde das Säuregemisch in die 10-fache Menge Wasser eingetragen, wobei sich die Monosulfosäure vollständig abschied. Diese wurde filtriert, gewaschen und gepresst. Zur Reinigung wurde das Na-Salz dargestellt und daraus wieder die freie Säure gefällt.

Der abfiltrierte Farbstoff wurde in 800 ccm Wasser suspendiert und durch allmählichen Zusatz von Na OH in Lösung gebracht. Wird die Lösung zum Sieden erhitzt und gleichzeitig durch Zusatz von 20 gr 40° Bé Na OH alkalisch gemacht, tritt vollständige Abscheidung des Na-Salzes ein.«

Wie die weitere Untersuchung dieses Natriumsalzes gezeigt hat, wird es schon durch ganz schwache Säuren, selbst durch CO_2 in der Luft zersetzt. Zur Wiedergewinnung der freien Säure wurde das Na-Salz in Wasser suspendiert und die Lösung mit Essigsäure versetzt.

Der abfiltrierte Niederschlag wurde aus 50%iger Essigsäure, in der er sich mit karminroter Farbe löst, umkrystallisiert. Die Monosulfosäure scheidet sich in kleinkrystallinischer Form als dunkle rotbraune Nadeln ab.

Dieser Körper zeigt zum Unterschied von den vorherbeschriebenen einen eher sauren als basischen Charakter. Er ist im kalten Wasser unlöslich, in heissem nur ausserordentlich schwer, dagegen löst er sich in verdünnter Na OH schon in der Kälte mit roter Farbe auf, beim Erwärmen fällt das rote Na-Salz aus. Ebenso verhält er sich gegen NH_4OH, auch hier tritt eine Salzbildung ein; das Salz fällt beim gelinden Erwärmen als ausserordentlich kleinkrystallinischer Niederschlag von bräunlichroter Farbe aus. Hingegen ist die Sulfosäure in Na_2CO_3 und $(NH_4)_2CO_3$ vollständig unlöslich.

Für die erste Verbrennung wurde der Körper bis zur Gewichtskonstanz auf 150° getrocknet. Die Analyse ergab:

Für 0,2272 gr Substanz: 0,5680 gr CO_2, 0,0989 gr H_2O
= 68,24% C, 4,39% H

Die Analyse stimmt also auf die Zusammensetzung der freien Sulfosäure. Da andererseits die Eigenschaften des Körpers die innere Salzbildung zwischen der Sulfo- und der Azoniumgruppe beweisen (Zersetzbarkeit der Salze durch die verdünntesten Säuren, und Unlöslichkeit dieser letzteren in Alkalicarbonaten), wird man annehmen müssen, dass das Wasser hier lediglich als schwer austreibbares Krystallwasser vorhanden ist.

Es fällt dies nicht besonders auf, da man weiss, dass z. B. das Chlorid des Rosindulins erst bei 150° wasserfrei wird.

Da der Körper erst etwas über 200° sich zu zersetzen anfängt, wurde er für die nächste Analyse bei 185° getrocknet.

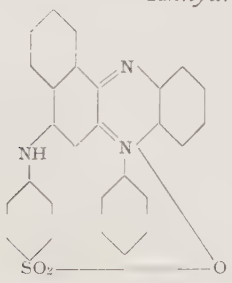
Nach dieser Trocknungsart konnte man annehmen, dass etwaiges Krystallwasser vertrieben worden wäre. Die Analyse ergab aber Resultate, die auf die Hydratform stimmten.

0,1593 gr Substanz gaben: 0,3958 gr CO_2, 0,0725 gr H_2O
= 67,76% C, 5,09% H

Die Schwefelbestimmung wurde gemacht durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure und $KClO_3$ in offenem Gefäss

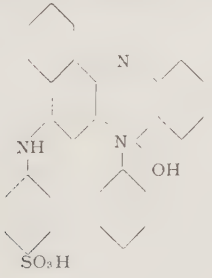
0,2292 gr Substanz gaben: 0,1080 $BaSO_4$ = 6,47% S

Anhydridform:



C = 70,44%
H = 3,98%
S = 6,70%

Hydratform oder Anhydrid + Krystallwasser



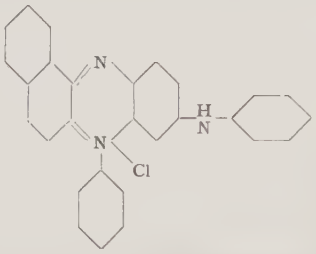
theoretisch:	C = 67,88%,	H = 4,24%,	S = 6,46%
durchschnittlich gefunden:	C = 68,00%,	H = 4,74%,	S = 6,47%
Unterschied:	+ 0,12%,	0,00%,	0,01%

Trotzdem die Analyse auf die Hydratform stimmt, ist es jedoch nicht ausgeschlossen, dass es sich hier um das Anhydrid + Krystallwasser handelt, welch letzteres erst bei einer Temperatur unweit vom Zersetzungspunkt frei wird.

E. Sulfosäure des Phenylisorosindulins.

Ich fand es interessant, die Monosulfosäure desjenigen Phenylisorosindulins, welches durch Kondensation von Nitrosodiphenylamin und Phenyl-β-naphtylamin erhalten wird, mit der vorherigen zu vergleichen.

Das *Phenylisorosindulin*



das mir von Prof. Kehrmann zur Verfügung gestellt worden ist, wurde folgendermassen gereinigt:

10 gr des rohen Chlorids wurden in 1 l heissem Wasser, dem 1 Tropfen Salzsäure zugesetzt war, gelöst, durch einen Heisswassertrichter filtriert, und zum Filtrat einige ccm konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Die Krystallisation fängt sofort an. Nach dem Erkalten wurde das beinahe quantitativ ausgefallene, in prachtvollen kupferglänzenden Nädelchen krystallisierte Salz abfiltriert und bei 100° getrocknet.

Sulfierung:

1 gr des Salzes wird in 5 gr konzentrierter chemisch reiner Schwefelsäure gelöst, die Lösung so lange unter Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine in Wasser unlösliche Probe sich in kalter verdünnter Natronlauge klar löst. In diesem Moment wird das Sulfierungsgemisch vorsichtig mit Eis versetzt, bis alle Sulfosäure krystallinisch ausgefallen ist. Das so erhaltene Rohprodukt wird von der nebenbei in geringer Menge entstandenen, in Wasser löslichen Disulfosäure abfiltriert und durch Waschen mit Wasser getrennt, hierauf zweimal aus 50%iger Essigsäure umkrystallisiert.

Das reine Produkt krystallisiert in kleinen grünlichblauen Nädelchen. Der Körper ist, wie gesagt, in Natronlauge löslich, in Ammoniak und Carbonatan dagegen unlöslich.

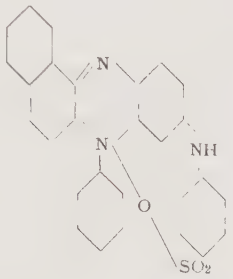
Für die Verbrennung wurde der Körper bei 180° getrocknet.

0,1196 gr Substanz gaben: 0,2968 gr CO_2, 0,050 gr H_2O
gleich: 67,68% C, 4,68% H

0,1082 gr Substanz gaben: 0,2677 gr CO_2, 0,0440 gr H_2O
gleich: 67,48% C, 4,55% H

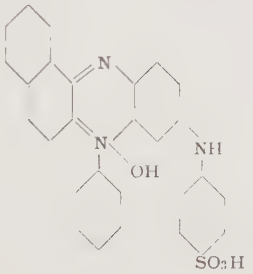
Der Schwefelgehalt durch Erhitzen von 0,3535 gr Substanz mit konzentrierter HNO_3 und $KClO_3$ gab 0,1654 gr $BaSO_4$
gleich: 6,57% S

Anhydrid:



C = 70,44%, H = 3,98%, S = 6,70%

Hydrat:



theoretisch:	C = 67,88%	H = 4,24%	S = 6,46%
gefunden im Durchschnitt:	C = 67,58%	H = 4,61%	S = 6,57%
Unterschied:	− 0,30%	+ 0,37%	+ 0,11%

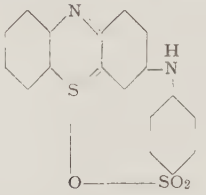
Die Analysenresultate stimmen also auch hier auf die Hydratform eventuell Anhydridform plus Krystallwasser. Zu bemerken ist, dass die beiden Körper, sowohl die Sulfosäure des Phenylrosindulins, wie auch diejenige des Phenylisorosindulins nur ausserordentlich schwach auf tannierte Baumwolle ziehen, was auf die Abwesenheit von basischen Eigenschaften dieser Körper schliessen lässt.

F. Monosulfosäuren von Oxazin- und Thiazin-Farbstoffen.

Ein analoges Verhalten einer Monosulfosäure eines Thiazin-Farbstoffes, welche einerseits in verdünnten Laugen löslich ist, andererseits die Zusammensetzung eines innern Salzes zwischen der Sulfogruppe und der Azthioniumgruppe besitzt, ist von Kehrmann und Vesely in Liebig's Annalen 322. S. 42—43 mitgeteilt worden.

Es handelt sich dort um das

3. Sulfanilinophenazthionium:



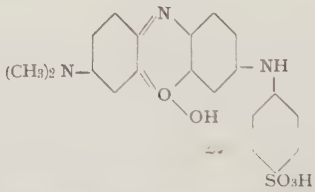
welches durch Zusammenoxydieren von Thiodyphenylamin mit Sulfanilsäure erhalten worden ist.

Über Monosulfosäuren der Oxazinfarbstoffe scheinen dagegen bisher derartige Beobachtungen nicht vorzuliegen.

Um diese Frage zu beantworten, habe ich zwei relativ leicht zugängliche Oxazinfarbstoffe, deren Konstitutionsformeln mit denjenigen der bisher beschriebenen Azoniumkörper vergleichbar sind, ausgewählt, und in Monosulfosäuren verwandelt, nämlich: 1. das Dimethyl-Phenyl-3. 6. Diamidophenazoxonium (das Analogon des Indazins in der Azinreihe) und 2. das phenylierte Nilblau von Nietzki und Bossy (vergleichbar mit den von mir untersuchten Naphtophenosafraninderivaten).

Die beiden erhaltenen Monosulfosäuren erwiesen sich aber merkwürdigerweise als Hydrate, mit verhältnismässig ausgesprochen saurem Charakter.

Die erste:



die Monosulfosäure des Dimethyl-Phenyl-3. 6. Diamido-Phenazoxoniums wurde folgendermassen erhalten:

2 gr des Farbstoffchlorids, das von Kehrmann durch Kondensation von Nitrosodiphenylamin und Dimethylmetamidophenol er-

halten worden ist, wurden in gepulvertem Zustande in 10 ccm konzentrierter chemisch reiner Schwefelsäure gelöst; dabei färbt sich das Sulfierungsgemisch dunkelgrün. Die Reaktion wird auf dem Wasserbade so lange gehen gelassen, bis ein in Wasser unlöslicher, mit Wasser gewaschener Tropfen sich in kalter verdünnter Natronlauge löst. Das Sulfierungsgemisch wird hierauf unter Umrühren auf Eis gegossen, wobei sich ein Teil ausscheidet, ein nicht unbeträchtlicher hingegen in Lösung bleibt. Der feste Rückstand wurde abfiltriert, und zweimal mit heissem Wasser extrahiert, wobei die Disulfosäure, die sich in diesem Falle in beträchtlichen Mengen gebildet hat, in Lösung ging. Zur Krystallisation der Monosulfosäure, die in Wasser nicht unlöslich, waren für 1 gr Monosulfosäure 6 l Wasser notwendig.

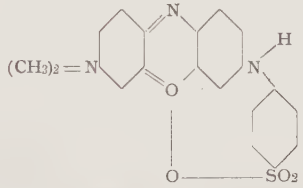
Die Krystalle sind bläulich-grün, wie gesagt in heissem Wasser etwas löslich, und liefern mit verdünnter Na OH und NH_4 OH in heissem Wasser schwer mit violetter Farbe lösliche Salze. Mit Soda und Ammoniumcarbonat tritt keine Salzbildung ein.

Auf tannierte Baumwolle zieht der Farbstoff schwach. Für die Verbrennung wurde der Körper bei 180° getrocknet.

0,17575 gr Substanz ergaben: 0,3730 gr CO_2 = 57,91 % C
0,0745 gr H_2O = 4,75 % H
0,1422 gr » » 0,3050 gr CO_2 = 58,50 % C
0,0610 gr H_2O = 4,80 % H

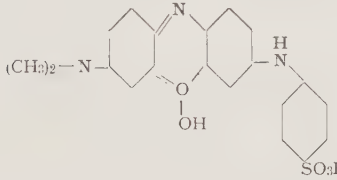
0,2675 gr Substanz mit HNO_3 und $KClO_3$ und nachherigem Fällen mit $BaCl_2$ 0,1545 $BaSO_4$ = 7,93 % S

Anhydrid:



C = 60,76 %, H = 4,30 %

Hydrat:



theoretisch: C = 58,11 %, H = 4,60 %, S = 7,74 %
im Durchschnitt gefunden: C = 58,20 %, H = 4,76 %, S = 7,93 %
+ 0,09 %, + 0,16 %, + 0,19 %

Als zweiten Oxazinfarbstoff untersuchte ich das von Nietzki und Bossy[1]), durch Einwirkung von Anilin auf Meldolablau, wie auch durch Kondensation von Nitrosodimethylmetamidophenol- und Phenyl-α-naphtylamin erhaltene phenylierte Nilblau.

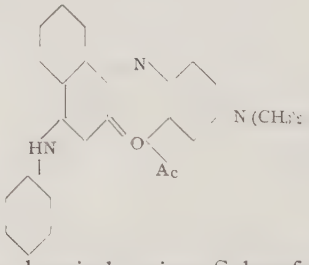
Ich stellte den Farbstoff unter etwas veränderten Bedingungen, indem ich als Lösungsmittel 50%ige Essigsäure statt Alkohol nahm, folgendermassen dar:

10 gr Nitrosodimethyl-Metamidophenol wurden mit 8,5 gr Phenyl-α-naphtylamin in wenig Essigsäure gelöst, mit 1 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade eine Zeitlang erwärmt. Die Lösung, die in der Kälte gelb ist, wird beim Erwärmen grün-gelb, grün, dann grün-blau bis blau. Wenn keine Farbenänderung mehr eintritt, wird das Reaktionsgemisch mit konzentrierter HCl versetzt, und dann mit Wasser vorsichtig das Chlorid des Farbstoffes gefällt. Dieser krystallisiert in prachtvollen hellbraun metallglänzenden Krystallen aus.

Zur vollständigen Reinigung wurde das Produkt mit 15%iger Essigsäure ausgezogen, die heisse Extraktion vorsichtig bis zum Krystallisieren mit konzentrierter HCl versetzt.

Darstellung der Monosulfosäure:

4 gr phenyliertes Nilblau



wurden mit 20 gr konzentrierter chemisch reiner Schwefelsäure versetzt. Die Schwefelsäurelösung färbt sich dabei blaustichig rot und wird beim Erwärmen rotbraun. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade geht die Sulfierung nur in ganz geringem Masse vor sich. Es ist im allgemeinen sehr schwer die richtigen Sulfierungsbedingungen für diesen Körper zu finden. Es tritt hier nämlich als Nebenreaktion durch die Schwefelsäure eine Abspaltung von Anilin ein, die nur sehr schwer zu vermeiden ist.

Am besten geht die Sulfierung beim Erhitzen auf 130°. Der Reaktionsvorgang wird folgendermassen beobachtet: Ein Tropfen des Sulfierungsgemisches wird in ziemlich viel Na OH gebracht und die

[1]) Ber. XXV. S. 2994.

Lösung mit Chloroform durchgeschüttelt. Die Base des noch nicht sulfierten phenylierten Nilblau geht mit roter Farbe in Chloroform in Lösung, hingegen löst sich das Natriumsalz der Sulfosäure darin gar nicht auf.

Man erhitzt also so lange, bis ein mit Alkali zersetzter Tropfen das Chloroform gar nicht mehr anfärbt.

Dieser Punkt ist aber sehr schwer festzuhalten, da das durch die Spaltung entstandene, im nächsten Kapitel zu beschreibende Oxazon ebenfalls in Chloroform mit orangeroter Farbe und gelber Fluoreszenz löslich ist.

Die Einwirkung der Schwefelsäure bei der Bildung von Monosulfosäure festzuhalten, ist noch nicht gelungen. Es bildet sich immer als Nebenprodukt das Oxazon.

Die Trennung dieser beiden Körper wurde folgendermassen ausgeführt: Die auf 130° erhitzte Reaktionsmasse wurde mit Eis vorsichtig versetzt bis alles ausgefallen ist. Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wurde in 70%iger Essigsäure gelöst, filtriert und durch Verdünnen mit Wasser wieder gefällt. Diese Fällung enthielt sowohl die Sulfosäure des phenylierten Nilblau, wie auch das Oxazon.

Nachdem das Gemisch vollständig getrocknet worden ist, wurde es mit Chloroform in einem Soxleth-Extraktionsapparat extrahiert; dabei geht das prächtig fluoreszierende Oxazon in Lösung, während die Sulfosäure am Filter zurückbleibt.

Die Verarbeitung der Chloroformlösung wird im nächsten Kapitel beschrieben.

Die Sulfosäure, die in Form eines grünlichen Pulvers am Filter blieb, wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus 80%iger Essigsäure gereinigt. Es ist ein grünes krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser gar nicht, in der Hitze aber mit violetter Farbe nur spurenweise löst; in Essigsäure mit grünlichblauer Farbe löslich.

Mit verdünnter NH_4OH bildet sich in der Kälte ein rotbraunes Ammoniumsalz, das sich in viel heissem Wasser mit violetter Farbe löst. Ganz genau ebenso verhält sich die Sulfosäure verdünntem Alkali und Na_2CO_3 gegenüber. Die Salze sind rotbraun, die heissen wässerigen Lösungen rotviolett gefärbt. In überschüssigen Laugen sind die Salze vollständig unlöslich.

Auf tannierte Baumwolle zieht die Monosulfosäure schwach, färbt grün, mit einem Stich in's Blaue.

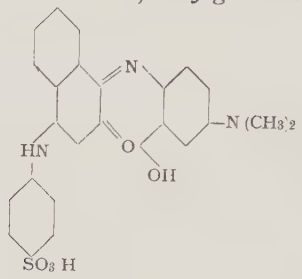
Zur Verbrennung wurde der Körper auf 175° erhitzt.

Die Analysen ergaben:

0,1655 gr Substanz gab: 0,3774 gr CO_2 = 62,29% C
0,0675 gr H_2O = 4,67% H

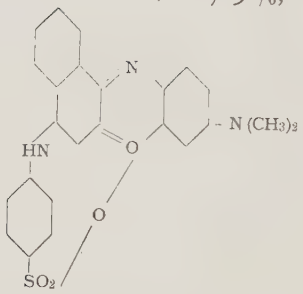
0,1765 gr Substanz gab: mit HNO_3 und $KClO_3$ und nachherigem Fällen mit $BaCl_2$ 0,0885 gr $BaSO_4$ = 6,61% S

Hydrat:



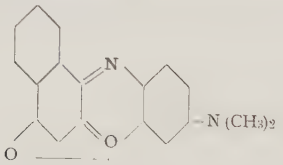
theoretisch:	C = 62,20%	H = 4,53%	S = 6,91%
gefunden:	C = 62,29%	H = 4,67%	S = 6,61%
Unterschied:	+ 0,09%	+ 0,14%	− 0,30%

Anhydrid:



C = 64,42%
H = 4,02%

G. Dimethylamidopheno-Naphto-Oxazon.

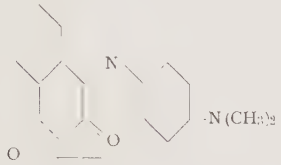


Die auf die im vorigen Kapitel angegebene Weise erhaltene stark fluoreszierende Chloroformextraktion wurde vollständig eingedampft, und der Rückstand mit wenig Benzol und einigen Tropfen Alkohol in Lösung gebracht, abfiltriert und durch teilweises Abdestillieren zur Krystallisation gebracht.

Es schieden sich prachtvolle stahlblau glänzende Krystalle ab, die einen scharfen Schmelzpunkt von 248—250° zeigten.

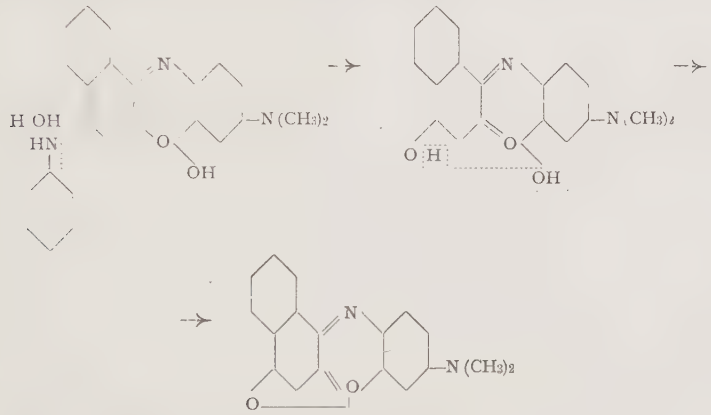
Das auf 105° getrocknete Produkt gab bei der Verbrennung folgendes Resultat:

0,15425 gr Substanz gaben: 0,4195 gr CO_2 = 74,18% C
0,1680 gr H_2O = 4,94% H



C theoretisch: = 74,38%, gefunden: 74,18%
Unterschied: + 0,20%
H theoretisch: = 4,82%, gefunden: 4,94%
Unterschied: + 0,12%

Die Bildung dieses Dimethylamidopheno-Naphto-Oxazons ist der hydrolytischen Einwirkung der Schwefelsäure zuzuschreiben.



Das Dimethylamidopheno-Naphto-Oxazon zeigt ausgesprochene Fluoreszenz. Die Nuance der Fluoreszenzfarbe, sowohl wie diejenige der Lösungsfarbe ändert sich mit der Natur der Lösungsmittel:

Lösungsmittel:	Lösungsfarbe:	Fluoreszenz:
Alkohol	bläulichrot	feuerrot
Chloroform . . .	ähnlich wie in Alkohol, nur bedeutend gelbstichiger	gelblichrot
Benzol, CS_2, Äther .	orangerot	grünlichgelb

Allgemeine Schlussfolgerungen.

Die Vergleichung der Eigenschaften der in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Monosulfosäuren ergibt folgende Resultate:

1. In allen Fällen liessen sich durch vorsichtiges Sulfonieren der nicht sulfierten Produkte Monosulfosäuren erhalten, welche ähnliche Eigenschaften zeigen, wie die aus bereits monsulfierten Komponenten synthetisch dargestellten.

2. Die sauern Eigenschaften dieser Sulfosäuren zeigten sich ganz allgemein sehr schwach entwickelt und schienen in einigen Fällen überhaupt nicht vorhanden zu sein. Die reinen Benzolderivate sind schwächer sauer und stärker basisch, wie die gemischten Benzol-Naphtalinderivate. Ferner sind die Azoniumderivate schwächer sauer, wie die Oxazin- und Thiazinderivate.

3. In allen Fällen wächst die Basizität mit der Vermehrung von substituierenden Aminresten; so zeigen beispielsweise die zwei Aminreste enthaltenden Azonium- und Azoxoniumderivate der Benzolreihe ausgeprägte Verwandtschaft zu tannierter Baumwolle, während die analogen Naphtosafraninderivate und die Monosulfosäure des phenylierten Nilblaus gar nicht oder kaum ziehen, und die Rosindulinderivate, bei deutlich sauerm Charakter, keine Verwandtschaft zu tannierter Baumwolle mehr zeigen.

4. Die Analyse der Monosulfosäuren ergab, dass in vielen Fällen zweifellos innere Salze vorliegen, welche beim Erhitzen auf 150—160° ihr Krystallwasser völlig verlieren, in andern Fällen erscheint das Vorliegen von innern Salzen deswegen nicht sicher festfestgestellt, weil es nicht gelungen ist, durch blosses Erhitzen, Substanzen von der Zusammensetzung der innern Salze zu erhalten, indem selbst bei 180° noch ein Molekül Wasser zurückblieb. Immerhin lassen sich sämtliche Monosulfosäuren, insoweit sie zur Alkalisalzbildung befähigt sind, schon durch die schwächsten Säuren, wie Kohlensäure und Essigsäure, aus ihren Salzen in Freiheit setzen, was entschieden gegen die Existenz von freien Sulfogruppen in diesen Körpern spricht.

5. Ein prinzipieller Unterschied im Verhalten zwischen den Azonium-, Oxazin- und Thiazin-Farbstoffen wurde nicht konstatiert, was entschieden dafür spricht, dass alle drei Körperklassen analoge Konstitution besitzen, so dass, wenn man für die Safranine die Azoniumformel akzeptiert, bei den Thiazin- und Oxazin-Farbstoffen die Entscheidung zu Gunsten der Formel mit vierwertigem Sauerstoff und Schwefel, d. h. der Azoxonium und Azthionium-Formel fallen muss.

VITA.

Ich, Alexander Herzbaum, Sohn von Mendel Herzbaum, Kaufmann in Tarnow und der † Anna Herzbaum geb. Ettinger, bin geboren in Tarnow in Galizien am 9. Februar 1886. Vom Jahre 1896 bis zum Jahre 1904 besuchte ich das Gymnasium meiner Heimatstadt und bestand daselbst die Abiturientenprüfung. Im Oktober 1904 bezog ich die städtische Chemieschule in Mülhausen i/Els., an der ich im Juli 1907 mein Diplom erwarb.

Vom Wintersemester 1907/08 bis Sommersemester 1908 war ich an der philosophischen Fakultät der Universität Basel immatrikuliert. Seit Wintersemester 1908/09 bin ich Assistent an der städtischen Chemieschule in Mülhausen i/Els.

Die vorliegende Dissertation wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Friedrich Kehrmann und unter dessen Leitung im Laboratorium der städtischen Chemieschule in Mülhausen i/Els. ausgeführt.

Meine Lehrer beim Studium der Naturwissenschaften waren: Direktor Dr. E. Nœlting, Prof. E. Wild, Prof. Dr. F. Kehrmann, Prof. Dr. W. J. Müller, Prof. Dr. R. Nietzki, Prof. Dr. H. Rupe, Prof. Dr. A. Hagenbach, Prof. Dr. C. Schmidt und Dr. H. Preiswerk.